



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 099 987**  
**B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**20.08.86**

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> : **A 61 K 7/06**

(21) Anmeldenummer : **83106158.5**

(22) Anmeldetag : **23.06.83**

(54) **Haarbehandlungspräparat.**

(30) Priorität : **01.07.82 DE 3224585**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**08.02.84 Patentblatt 84/06**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **20.08.86 Patentblatt 86/34**

(84) Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

(56) Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 2 451 918**  
**DE-A- 2 847 439**  
**FR-A- 875 246**  
**US-A- 4 166 039**  
**US-A- 4 237 112**

(73) Patentinhaber : **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder : **Christophliemk, Peter, Dr.**  
**Rudolf-Breitscheidstrasse 61**  
**D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**  
Erfinder : **Busch, Peter, Dr.**  
**Gottfried-August-Bürger-Strasse 10**  
**D-4006 Erkrath (DE)**  
Erfinder : **Fischer, Detlef**  
**Vennhausen 5**  
**D-4000 Düsseldorf (DE)**  
Erfinder : **Giede, Karl**  
**Schlehenweg 12**  
**D-4010 Hilden (DE)**  
Erfinder : **Schreiber, Gerald**  
**Emil-Barth-Strasse 109**  
**D-4000 Düsseldorf 19 (DE)**  
Erfinder : **Thiele, Klaus**  
**Rügenweg 5**  
**D-4018 Langenfeld (DE)**

**EP 0 099 987 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Haarbehandlungspräparate auf der Basis von Schichtsilikaten und Tensiden.

An Haarbehandlungspräparate oder Haarbehandlungsmittel werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. Neben den üblichen Anforderungen, nämlich der Verträglichkeit mit dem Haar und der Kopfhaut sowie dem Reinigungsvermögen für verschiedene Verunreinigungen einschl. des Fetts von Haaren, sind dies insbesondere die Verminderung der Spliss-Rate, die Erniedrigung der elektrostatischen Aufladung, das Konditionieren und Avivieren der Haare ohne belastend zu wirken sowie eine Verbesserung der Frisierbarkeit und insbesondere der Naßkämmbarkeit.

Die Splissbildung hängt stark davon ab, wie sehr sich Haare verheddern können und beim anschließenden Kämmen mechanisch verletzt werden. Angaben zur Spliss-Bildung finden sich in den Veröffentlichungen von D.W. Cannell, « Split ends and their repair », *Cosmetics and Toiletries* 94, 29 (März 1979) und J.A. Swift and A.C. Brown, *JSCC* 23, 695 (1972) und *JSCC* 26, 289-297 (1975).

Produkte, die entscheidend die Splißrate erniedrigen, wie z. B. quaternierte Ammoniumverbindungen, die mindestens eine längere hydrophobierende Kohlenwasserstoffkette aufweisen, wirken bei mehrmaliger Anwendung auf das Haar stark belastend.

Alle bekannten Avivagemittel, die aus anionentensidhaltigen Mischungen aufziehen (meist quaternierte Polymere bzw. Polykondensate), erhöhen die elektrostatische Aufladung von Haaren. Darüber hinaus vermindern stark avivierende Produkte die Reibung zwischen den Fasern und wirken daher frisierverschlechternd.

Quaternierte Ammoniumverbindungen, die die elektrostatische Aufladung vermindern, ziehen aus anionentensidhaltigen Mischungen nicht auf Haar auf und wirken außerdem haarbelastend.

Die folgenden Veröffentlichungen können beispielhaft für die Verbesserung der Naßkämmbarkeit durch quaternäre Ammoniumverbindungen genannt werden :

M. Breuer, G. X. Gikas und I. T. Smith « Physical chemistry of hair condition », *Cosmetics & Toiletries* 94, 29 (April 1979) ; M. L. Garcia und J. Diaz « Combability Measurements on Human Hair », *JSCC* 27, 379 (1976) ; J. M. Quack und A. K. Reng, « Quaternäre Ammoniumverbindungen in der Kosmetik », *Parfümerie und Kosmetik* 56, 157 (1975).

Aus den oben genannten Literaturstellen geht hervor, daß es bereits eine Reihe sehr wirksamer Mittel zur Verbesserung der Naßkämmbarkeit gibt. Zu den wirksamsten Mitteln zählen Fette, Öle und/oder quaternierte Ammoniumverbindungen mit einer oder mehreren langen hydrophoben Kohlenwasserstoffketten. Dieses Wirksubstanzen, die aus wässriger Mischung gut auf Haar aufziehen (sog. Nachbehandlungsmittel) wirken aus tensidhaltigen Formulierungen nicht oder nur sehr schwach. Sie besitzen den Nachteil, Haare stark elektrostatisch aufzuladen.

Aus der DE-OS 2 451 918 sind kosmetische Präparate bekannt, die aus einem Montmorillonit-Ton als Wirkstoff, mindestens einem die physiologische Wirkung des Tons erleichternden Hilfsstoff und ggfls. weiteren Zusatzstoffen bestehen. Als Montmorillonit-Ton werden Hectorit, Stevensit oder vorzugsweise Ghassoulit genannt. Als Hilfsstoffe werden Netzmittel wie anionische Netzmittel, z. B. Natriumlaurylschwefelsäureester oder Kondensationsprodukte einer Fettsäure mit Methyltaurin bzw. Fettsäure oder ein essentielles Öl genannt. Als Zusatzstoffe werden Lösungsmittel, Wasser, Meersalz, verschiedene Öle, Teer, Schwefel, Formaldehyd und verschiedene Duftstoffe genannt. Die Beispiele betreffen Waschmittel für normales Haar, Masken für fette Haut mit Neigung zu Akne und Spezialseifen für fette Haut und Toiletteseife für normale Haut.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Haarbehandlungspräparat zu schaffen, das die Splißrate mindert, die elektrostatische Aufladung der Haare erniedrigt, die Naßkämmbarkeit verbessert, konditioniert und aviviert ohne belastend zu wirken und unter Reinigung des Haares die Frisierbarkeit erhöht.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Zurverfügungstellung des erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparates auf der Basis von Schichtsilikaten und Tensiden und sein Herstellungsverfahren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Haarbehandlungspräparat auf der Basis von Schichtsilikaten und Tensiden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es Schichtsilikate enthält, die vorher mit 20 bis 40 Gew.-% (bezogen auf wasserfreies Schichtsilikat) Tensiden vom anionischen, nichtionischen und/oder zwitterionischen Typ beladen worden sind, wobei das Schichtsilikat eine Dreischichtstruktur aufweist, in Wasser quellbar ist, eine Ladungsdichte bezüglich  $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{10}$ -Struktureinheiten von 0,25 bis 0,5 negativen Ladungseinheiten aufweist und in der Octaederschicht überwiegend Aluminium und/oder Magnesium enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Haarbehandlungspräparate, bei denen Schichtsilikate der genannten Art zu 5 bis 10 Gew.-% in Wasser eingerührt und nach einigen Stunden Quelldauer zentrifugiert und abgetrennt werden, worauf sie mit den Tensiden der genannten Art bei Temperaturen von 40 bis 70 °C beladen werden, indem man die flüssigen Tenside der auf die angegebenen Temperaturen erwärmten Schichtsilikat-Aufschlämmung zugibt, ggfls. noch eine Weile rührt, den Feststoff abtrennt und danach mit üblichen Formulierungsbestandteilen zur Herstellung von Haarbehandlungspräparaten mischt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate, die die bestimm-



ten, vorher mit bestimmten Tensiden beladenen Schichtsilikate enthalten, die oben geschilderten Nachteile der Haarbehandlungsmittel des Standes der Technik nicht sondern zeigen eine wesentliche Verbesserung der Naßkämmbarkeit, eine starke Verminderung der elektrostatischen Aufladung der Haare, eine Verringerung der Splißrate sowie eine bessere Frisierbarkeit und eine verbesserte Konditionierbarkeit und Avivierbarkeit.

Bisher gab es keine Haarbehandlungsmittel, die die genannten Wirkungen mit Hilfe eines einzigen Wirkstoffes erzielen und es ist völlig überraschend, daß ein auf nur einem Wirkstoff beruhendes Haarbehandlungspräparat die Kombination der erwünschten Effekte bewirkt.

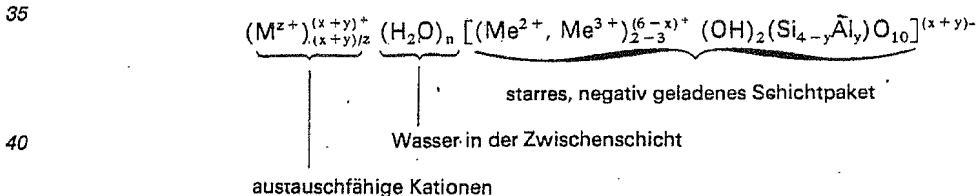
Im Folgenden werden die erfindungsgemäss geeigneten Schichtsilikate und Tenside beschrieben.

- 10 In den Schichtsilikaten liegt das Silikat wie bezeichnet als Schicht vor. Jeder Silikat-Tetraeder  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  ist über Sauerstoffbrücken mit drei anderen Silikat-Tetraedern zweidimensional zu Blättern der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$  vernetzt, ist darüber hinaus jedoch bis auf wenige mineralische Ausnahmen jeweils noch über die vierte Sauerstoffbrücke mit einem octaedrisch koordinierten Metallatom verknüpft. Auch diese Octaeder, in denen die metallischen Zentralatome von je 6 Sauerstoff-
- 15 Atomen (überwiegend aus Hydroxylgruppen) umgeben sind, bilden typische Schichten. Durch dieses Strukturprinzip können je eine Tetraeder- und Octaederschicht zu einer Doppelschicht angeordnet sein, vermögen die zwischen zwei Tetraederschichten liegenden Octaederschichten jedoch auch mit ersteren sog. Dreischichtpakete zu bilden. Zwischen diesen Zwei- bzw. Dreischichtpaketen liegen Wasser-Zwischenschichten. Mineralische Vertreter der beiden Strukturtypen werden entsprechend Zweischicht-
- 20 bzw. Dreischichtminerale genannt.

Bei ausschließlichem Vorliegen beispielsweise von Aluminium-Zentralatomen in der Octaederschicht als reine « Hydrargillit-Schicht » würde sich eine idealisierte Bruttozusammensetzung des (wasserhaltigen) Schichtsilikats von «  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  » ergeben. Ein derartiges idealisiertes Schichtsilikat wäre für die Erfindung wegen seiner Ladungsverhältnisse jedoch ungeeignet.

- 25 Charakteristisch für die erfindungsgemäss eingesetzten Schichtsilikate ist, daß die Zentralatome in der Octaeder-Schicht isomorph substituiert sind, Aluminium $^{3+}$  beispielsweise durch  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und/oder andere, bevorzugt zweiwertige Metall-Ionen. Silicium in der Tetraederschicht ist in geringerem Umfang substituiert, nahezu ausschließlich durch Aluminium. Hieraus resultiert in Abhängigkeit von Art und Umfang der isomorphen Substitution eine Ladungsdifferenz. Die Oberflächen der Schichtsilikate sind somit negativ geladen. Diese Ladungsdifferenzen werden ausgeglichen durch Alkali- und/oder
- 30 Erdalkali-Ionen; diese befinden sich zwischen den Schichten, sind in der Wasserzweischicht solvatisiert, austauschbar und somit Träger des Kationenaustauschvermögens dieser Mineralklasse.

Die allgemeine Bruttozusammensetzung (quellungsfähiger) Dreischichtsilikate lässt sich daher formulieren als



$\text{M}^{z+}$  sind hierin die austauschfähigen Kationen der Wertigkeit z,

- 45  $\text{Me}^{2+}$  und  $\text{Me}^{3+}$  die zwei- und dreiwertigen Kationen in der Octaederschicht; die Werte für x und y sind für die resultierende Gesamtladung charakteristische Besetzungszahlen. Eine derartige Summenformel wird beispielsweise bei A. Weiss und G. Lagaly, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216, 217, 365-361 (1967), S. 360, verwendet. Bei bestimmten Schichtsilikat-Typen kann die Hydroxylgruppe dabei durch Fluorid substituiert sein (Hectorit).

- 50 Die Silikatschichten sind nicht unbegrenzt groß; die Schichtsilikate bilden überwiegend kleine Partikel, oft mit blättchenförmiger Struktur bei einem Durchmesser von allenfalls einigen Mikrometern. An den Kanten dieser Blätter treten positive und negative Ladungen auf, da die oben beschriebenen Sauerstoffbrücken gebrochen sind. Während die negativen Ladungen (durch die beweglichen Kationen) neutralisiert werden, bleiben die positiven Ladungen im Nahbereich bestehen und führen an den Kanten
- 55 zu einer positiven Gesamtladung. Durch Kanten-/Flächenbindungen vermögen derartige Schichtsilikate Gerüststrukturen in Form von « Kartenhäusern » aufzubauen. Hierdurch lassen sich auch die besonderen rheologischen Eigenschaften gequollener Schichtsilikate erklären, nämlich die Verdickungs- und Thixotropierungswirkung.

- Infolge der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten von Tetraeder- und Octaederschichten, unterschiedlicher Zentralatome in den Octaederschichten und insbesondere auch infolge der vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten ist die Variationsbreite der Schichtsilikate außerordentlich groß. Die in der Erdkrinde verbreiteten Schichtsilikate unterscheiden sich daher je nach Lagerstätte auch bei gleichem Mineraltyp noch erheblich.

- 60 Für den Einsatz in der vorliegenden Erfindung sind alle solche Dreischichtminerale geeignet, die definierte Ladungsdichten auf der Schichtoberfläche sowie Ladungsdifferenzen zwischen Schicht-



toberfläche und Abbruchkante aufweisen und die weiter unten aufgeführten Tensid-Typen adsorbtiv zu binden vermögen.

Als Maß für die Ladungsdichte der Schichtsilikate lässt sich eine Schichtladung  $(x + y + z)$  als Überschussladung einer  $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}^-$  Baueinheit gemäss,

$$M_{\frac{x+y+z}{n}}^{n+} [( \text{Me}^{3+}, \text{Me}^{2+}, \text{Me}^{+} )_{2-3}^{(6-x)^-} ((\text{OH})_{2-2}\text{O}_2) (\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{O}_{10}]^{(x+y+z)^-}$$

definieren und aus der vollständigen chemischen Analyse oder nach anderen Methoden ermitteln.

$M^{n+}$  sind hierin die austauschfähigen Kationen der Wertigkeit  $n$ .

$\text{Me}^{3+}$ ,  $\text{Me}^{2+}$  und  $\text{Me}^{+}$  Kationen in der Octaederschicht;  $x$ ,  $y$  und  $z$  sind die für die resultierende Gesamtladung wichtigen Besetzungszahlen (vgl. hierzu G. Lagaly und A. Weiss, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 237, 266-273, (1969), S. 268).

Diese Schichtladung  $(x + y + z)$  beträgt in den für die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparaten verwendenden Schichtsilikaten etwa 0,25 bis 0,5 negative Ladungseinheiten pro  $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}^-$  Struktureinheit. Dementsprechend sind für die erfindungsgemässen Anwendungen die Dreischichtsilikate der Montmorillonit-Gruppe und von diesen insbesondere solche mit hohem Aluminiumgehalt von 10-20 Gew.-% oder Magnesiumgehalt von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das trockene Schichtsilikat, besonders gut geeignet. Montmorillonit und Hectorit sind gängige und weit verbreitete Vertreter dieses Mineral- und Ladungstyps und daher wirtschaftlich einzusetzen.

Wie eingangs erwähnt und in den dort genannten Literaturstellen ausgeführt, lassen sich die beweglichen Kationen in den Wasserzweischichten auch durch quaternäre Ammonium-Ionen mit langen organischen Resten austauschen. In Abhängigkeit von den Schichtsilikattypen und dem Aufbau des Ammoniumions (insbesondere der Kettenlängenverteilung) tritt dann eine intramolekulare Quellung auf, wodurch das durch Beladung mit quaternären Ammoniumionen organophylierte Schichtsilikat in geeigneten Lösungsmitteln dann als Verdickungsmittel wirkt. Diese Produkte haben die genannten Nachteile.

Die für die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate verwendeten beladenen Schichtsilikate sind jedoch von völlig anderem Typ. Sie werden nicht über Kationenaustausch erhalten, sondern durch adsorbtive Anlagerung spezieller Tenside an die genannten bestimmten Schichtsilikate. Dementsprechend weisen die für die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate geeigneten Anlagerungsprodukte nicht typischerweise ein Quell- und Thixotropierungsvermögen auf.

Dies unterscheidet die für die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate verwendeten tensidbeladenen Schichtsilikate ganz wesentlich von den bisherigen technischen Anwendungen von Schichtsilikaten, bei denen zumindest eine der folgenden Substanzeigenschaften-Kationenaustauschvermögen, Quellvermögen, Verdickungsvermögen, Thixotropierungsvermögen ausgenutzt wird.

Erfindungsgemäss eignen sich zur Beladung der bestimmten Schichtsilikate Tenside vom anionischen, nichtionischen und/oder zwitterionischen Typ. Derartige Anionentenside sind z. B. die Alkali- und Ammoniumsalze von z. B. Alkylsulfaten mit 8-18 Kohlenstoffatomen, Alkylpolyglykolethersulfaten mit 8-18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1-6 Glykolethergruppen im Molekül, Alkylphenoilpolyglykolethersulfaten mit 8-12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1-6 Glykolethergruppen im Molekül, Fettsäurealkylolamid- und Fettsäurealkylolamidpolyglykolether-sulfaten, sulfatierten Fettsäuremonoglyceriden, primären und sekundären Alkansulfonaten, Alken- und Hydroxyalkansulfonaten mit 10-20 Kohlenstoffatomen, Sulfobernsteinsäure-monoalkylestern mit 8-18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe oder Dialkylestern mit 6-10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe,  $\alpha$ -Sulfofettsäureniedrigalkylestern, Fettsäuren, Alkylpolyglykolethercarbonsäuren mit 8-18 Kohlenstoffen im Alkylrest und 2-6 Polyglykolethergruppen im Molekül, Acylsarkosinen, Acyltauriden und Acylisethionaten mit 8-18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, primären und sekundären Alkylphosphaten und Alkylpolyglykoletherphosphaten mit 8-18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und 1-10 Polyglykolethergruppen im Molekül.

Geeignete nichtionogene Tenside sind z. B. die Anlagerungsprodukte von 4-40, vorzugsweise 4-20 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren und Fettamine mit 8-18 Kohlenstoffatomen, an Alkylphenole mit 8-12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, an Fettsäureamide und Fettsäurealkylolamide, Fettsäure-mono- oder -diglyceride und an Sorbitanfettsäureester. Weiterhin sind auch solche Anlagerungsprodukte geeignet, die neben dem Ethylenoxid auch 1-10 Mol Propylenoxid angelagert enthalten. Geeignet sind schließlich auch die wasserlöslichen, 20-250 Ethylenglykolethergruppen und 10-100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Polypropylenglykole, Alkylendiaminpolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1-10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette sowie Aminoxide und Sulfoxide mit 8-18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Geeignete zwitterionische Tenside sind z. B. Alkylbetaine, Alkylamidopropyl-betaine, Alkylimidazoliumbetaine, Alkylaminocarbonsäuren mit jeweils 8-18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. Beispiele für solche zwitterionischen Tenside sind z. B. Kokosalkyldimethylaminoessigsäure, Kokosalkylamidopropyl-dimethylaminoessigsäure oder N-Hydroxyethyl-N-kokosalkylamidoethyl-glycin.

Bei der Herstellung der in den erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparaten enthaltenen tensidbeladenen Dreischichtsilikaten kann wie folgt vorgegangen werden:

Als preiswerte Dreischichtsilikate können marktgängige Aktivbentonite verwendet werden; diese





enthalten erhebliche Mengen Montmorillonit sowie unterschiedliche Mengen an Begleitmineralien. Je nach Aktivbentonit-Qualität müssen diese Begleitmineralien — insbesondere wenn es sich dabei um nicht quellfähige Minerale wie beispielsweise Quarz oder Feldspat handelt — weitgehend entfernt werden, da sie anwendungstechnisch stören. Die unerwünschten Begleitmineralien müssen bis auf einen Anteil von weniger als 5 %, vorzugsweise von weniger als 1 %, entfernt werden. Eine solche Abtrennung der verunreinigenden Stoffe läßt sich trocken über Windsichtung (gegebenenfalls sogar über Siebung) dann vornehmen, wenn diese Begleitminerale hohe Dichte oder große Partikeldurchmesser aufweisen. Technisch bevorzugt ist jedoch eine Separation der störenden Nebenbestandteile durch Zentrifugation einer Aufschlämmung. Hierzu wird das natürliche Schichtsilikat etwa zu 5-10 Gew.-% in Wasser eingerührt und nach einigen Stunden Quelldauer zentrifugiert. Durch Zentrifugation bei geeigneter Drehzahl (abhängig vom Zentrifugentyp) läßt sich eine nahezu ausschließlich gequollenes Schichtsilikat enthaltende Suspension erhalten; die Mineralischen Nebenbestandteile bleiben zurück und werden verworfen. Diese zentrifugierte Suspension kann dann direkt zur Beladung mit Tensiden verwendet werden.

Diese Beladung kann prinzipiell zwar im gesamten Temperaturbereich vorgenommen werden, in dem sich die Komponenten handhaben lassen (ca. 0 bis 100 °C). Zweckmässig ist für die Beladung jedoch ein Temperaturbereich von 40 bis 70 °C, weil in diesem besonders homogene Produkte anfallen. Flüssige Tenside können als solche der vorgelegten Schichtsilikataufschlämmung zugefügt werden, pastöse oder gar feste werden — falls sie nicht in Wasser sehr gut verteilbar sind — zweckmässigerweise zunächst mit einer geringen Menge Lösungsmittel (beispielsweise Ethanol oder Isopropanol) gelöst oder zumindest angelöst.

Die auf 40 bis 70 °C aufgeheizte Schichtsilikat-Aufschlämmung wird in einem offenen Kessel vorgelegt, die flüssige, ggfls. erwärmte Tensidkomponente wird innerhalb weniger Minuten zugefügt. Zur Homogenisierung des Reaktionsprodukts wird noch ca. 30 Minuten unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur weiter gerührt, der Feststoff abgetrennt und dann entweder direkt eingearbeitet oder aber zunächst weiter aufgearbeitet.

Die Abtrennung des festen Beladungsprodukts kann über Zentrifugation, einfacher jedoch meist über Filtration, vorgenommen werden. Das Beladungsprodukt wird (beispielsweise auf der Filternutsche) mit Wasser gewaschen und kann als Feuchtprodukt in dieser Form direkt eingesetzt werden. Es ist auch möglich, eine sich anschließende Trocknung, Zerkleinerung und/oder Sortierung der Partikel nach Dichte oder Größe durch Windsichtung bzw. Siebung durchzuführen.

Die optimale Menge Tensid bezogen auf Schichtsilikat in der Aufschlämmung ist in starkem Maße vom Schichtsilikat-Typ und Tensid-Typ abhängig. Keinesfalls sollte mehr Tensid zugefügt werden als vom Schichtsilikat sorbiert wird (außer wenn es sich um eine in der Gesamt Rezeptur nicht störende Komponente handelt); das Austragen des überschüssigen Tensids ist dann mit zusätzlichem Aufwand verbunden. Bei zu niedrigem Tensidzusatz wird dagegen « Kapazität » verschenkt. Zweckmässigerweise bleibt man also mit der zugefügten Tensidmenge knapp unterhalb des Adsorptionsmaximums, welches durch Einzelversuche rasch zu bestimmen ist. Bei den gängigen und für die Erfindung infrage kommenden Tensiden sind dies Mengen von etwa 20 bis 40 Gew.-% Tensid, bezogen auf wasserfreies Schichtsilikat.

Die erhaltenen erfindungsgemäss beladenen Schichtsilikate können als Pulver, also als 100 %ige Ware, Verwendung finden, oder mit unterschiedlichen Hilfs- bzw. Wirkstoffen, die allgemein bekannt sind, zur Herstellung von beispielsweise Shampoos gemischt werden.

Die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate wirken reibungsvermindernd und erniedrigen die elektrostatische Aufladung der Haare. Damit zusammenhängend werden die Haare weniger leicht an den Spitzen gesplisst oder abrasiv geschädigt. Weiterhin werden die Naßkämmbarkeit sowie die Frisierbarkeit verbessert.

Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate ist darin zu sehen, daß sie im Gegensatz zum Stand der Technik bestimmte Schichtsilikate enthalten, die vorher oder zunächst mit bestimmten Tensiden beladen worden sind. Das heisst, daß erhebliche Unterschiede sowohl im chemischen Verhalten als auch bei der Anwendung auftreten, wo man einerseits erfindungsgemäss bestimmte Schichtsilikate zuerst mit bestimmten Tensiden belädt und dann daraus unter Mischen mit üblichen Bestandteilen ein Shampoo herstellt oder wenn man Schichtsilikate, Natriumlaurylschwefelsäureester, also ein Tensid, und übliche Bestandteile zusammen gleichzeitig zur Herstellung eines Shampoo verarbeitet.

Zwischen dem bloßen Zusammenrühren von Tensiden und unbehandelten Schichtsilikaten in ein Shampoo einerseits (Stand der Technik) und dem Einrühren eines erfindungsgemäss beladenen Produkts in ein Shampoo andererseits bestehen in chemischer sowie anwendungstechnischer Hinsicht Unterschiede, wie aus Folgendem hervorgeht.

Verglichen wurde ein erfindungsgemäss beladenes Produkt mit dem Produkt, das nach Beispiel 2 der DE-OS 24 51 918 erhalten wurde.

Separiert man die silikatischen (wasserunlöslichen) Anteile in beiden Fällen aus dem Shampoo, so unterscheiden sich die erhaltene Feststoffe schon chemisch erheblich voneinander. Das erfindungsgemäss beladene Produkt erhält man nach Abtrennung praktisch unverändert zurück; es enthält unverändert Beladungsprodukt in einer Größenordnung von 20 bis 40 Gew.-% entsprechend der



nachfolgenden Tabelle 2, d. h. einen Anteil an Kohlenstoff von 8 % und darüber.

Das in ein Shampoo direkt eingeführte unbeladene Schichtsilikat dagegen belädt sich zwar dabei mit den verschiedenen Shampoo-Bestandteilen, die hier quasi miteinander « konkurrieren », diese Beladung hat jedoch einen wesentlich geringeren Umfang als beim erfindungsgemässen beladenen Produkt. In

5 Nacharbeitung des Beispiels 2 der DE-OS 24 51 918 (NaCl anstelle von Meerzsalz) wurde bei Verwendung des synthetischen Hectorits als Schichtsilikat-Komponente und Texapon N25 bzw. Texapon NT als Tensidkomponente nur eine Beladung entsprechend 1,1 % C bzw. 4,1 % C erzielt, während gemäss Tabelle 2, lfd. Nummer 7 und 8 Beladungen von 15,0 bzw. 11,2 % C erzielt wurden. Daraus sind die chemischen Unterschiede ganz eindeutig zu sehen.

10 Darüber hinaus quellen die in den erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparaten enthaltenen beladenen Schichtsilikate nicht mehr, was ein wichtiges Kriterium ist, und führen daher bei einer Einarbeitung in Shampoos nicht zu starker (Nach) Verdickung. Dies ist jedoch bei Einrühren von unbeladenen Schichtsilikaten bekanntlich der Fall. Ferner bewirken die bereits beladenen Produkte keine — abträgliche — Fixierung und damit Unwirksammachung von Parfumbestandteilen der Shampoos und

15 führen nicht zu Unverträglichkeiten mit hydrophilen und/oder oleophilen Shampoo-Bestandteilen wie Emulgatoren und Hilfsstoffen.

Die Erfindung wird nachstehend durch die folgenden Beispiele, anwendungstechnischen Prüfungen und Formulierungsbeispiele weiter erläutert.

20

#### Beispiele

Für die Beispiele wurden drei natürliche marktgängige Schichtsilikate unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung sowie ein synthetisches Produkt verwendet; die Schichtladung ( $x + y + z$ ) dieser Silikate wurde nach A. Weiss und G. Lagaly, loc. cit. zu 0,3 bis 0,5 negativen Ladungseinheiten bestimmt

25 1) ein hectoritähnliches gereinigtes Magnesiumsilikat mineralischen Ursprungs der Firma Kronos-Titan mit der Bezeichnung « Bentone EW » (für Produkt 1 und 2, Tabelle 2);

2) ein feinvermahlener Aktivbentonit (mit Soda « aktivierter » natürlicher Montmorillonit) der Firma Erbslöh, der gemäss Firmenangaben neben 80 bis 85 % Montmorillonit als mineralische Verunreinigungen etwa 5 bis 7 % Quarz, 5 bis 10 % Glimmer und 3 % Limonit aufweist und sehr feinteilig ist

30 (87 % < 2  $\mu$ m), für Produkt 3 und 4, Tabelle 2);

3) ein Hectorit aus nordamerikanischer Grube (Firma Langer & Co.), der jedoch etwa zur Hälfte noch Calcit, Montmorillonit und andere Schichtsilikate aufweist für Produkt 5 und 6, Tabelle 2);

4) ein synthetischer Hectorit hoher chemischer Reinheit für Produkt 7 und 8, Tabelle 2).

Die chemische Zusammensetzung dieser Schichtsilikate wurde röntgenfluoreszenzanalytisch

35 bestimmt (Fluorgehalt titriert) und ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Für die Beladung wurden Aufschlämmungen der natürlichen Schichtsilikate von jeweils 5 Gew.-% in entionisiertem kaltem Wasser hergestellt und diese nach 6stündiger Quellzeit mit einer Filterzentrifuge (400 mm Durchmesser) mit 2700facher Erdbeschleunigung zentrifugiert. Nach erfolgter Separation der schweren Anteile enthielten die Aufschlämmungen 3,0 % Aktivsubstanz bei Aktivbentonit, 3,5 % Aktivsubstanz bei Bentone EW bzw. 2,4 % Aktivsubstanz bei Hectorit. Der Aktivsubstanzgehalt der Aufschlämmungen wurde anhand von Proben durch 12stündiges Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C ermittelt. Für die Beladungen wurden diese zentrifugierten Aufschlämmungen verwendet. Im Falle des synthetischen Hectorits brauchten keine Nebenbestandteile separiert zu werden. Zur Beladung wurden hierbei die 5%igen wässrigen Aufschlämmungen direkt ohne vorherige Zentrifugierung verwendet.

45

Als Tenside wurden verwendet:

Texapon<sup>(R)</sup>N 25: Fettalkohol (C<sub>12/14</sub>)-polyglykoether (2EO)-sulfat, Natriumsalz, ca. 28 % waschaktive Substanz, flüssig (Produkte 1, 3, 5, 8, Tabelle 2)

Texapon<sup>(R)</sup>NT: Fettalkohol (C<sub>12/14</sub>)-polyglykoether (2EO)-sulfat-Triethanolammoniumsalz, ca. 35 % waschaktive Substanz, flüssig (Produkte 2, 4, 6, 7, Tabelle 2).

50

#### Herstellung der beladenen Produkte

Jeweils 1 kg der Schichtsilikat-Aufschlämmung wurde entsprechend ihres Aktivsubstanzgehalts mit gleicher Menge Tensid beladen, also mit 24 g Tensid bei natürlichem Hectorit, 35 g Tensid bei Bentone EW, 30 g Tensid bei Aktivbentonit bzw. 50 g Tensid bei synthetischem Hectorit. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten bei 60 °C gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit jeweils ca. 3 l entionisiertem Wasser gewaschen und 24 Stunden im Umlufttrockenschrank bei 70 °C getrocknet. Die getrockneten Produkte wurden verrieben und mit einer Stiftmühle vermahlen. Die Glühverluste (nach 30 Minuten bei 800 °C) und die mikroanalytisch ermittelten Kohlenstoffgehalte der Produkte in Abhängigkeit von Schichtsilikat und Tensid können Tabelle 2 entnommen werden.

55

Die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate wurden verschiedenen anwendungstechnischen Prüfungen insbesondere auf Naßkämmbbarkeit, elektrostatisches Verhalten sowie Splißbeständigkeit unterworfen.

60

65



## 1. Naßkämmbarkeit :

Die Naßkämmbarkeit kann genau und reproduzierbar quantifiziert werden — vgl. dazu W. Newman, G. L. Cohen und C. Hayes, « A quantitative characterization of combing », J. Soc. Cosm. Chem. 24, 773-782 (1973) ; M. L. Garcia und I. Diaz, « Combability measurements on Human Hair », J. Soc.-Cosm. Chem., 27, 379-398 (1976) ; A. M. Schwartz und D. C. Knowles, « Frictional effects in human hair », J. Soc. Cosm. Chem. 14, 455-463 (1963) ; P. Busch und K. Thiele, « Eigendynamische Effekte an Haaren », « Beiträge zur Methodik der Kämmbarkeit », Ärtz. Kosmetologie 9, 305-310 (1979). Bei der Bestimmung der Naßkämmbarkeit wird die Kraft gemessen, die von einer Kammschikane benötigt wird, um eine Haarsträhne bestimmter Länge zu durchkämmen. Die erfindungsgemässen tensidbeladenen Schichtsilikate wirken stark naßkämmbarkeitsverbessernd und zeigen hohe Naßkämmbarkeitsverbesserungen von 50 % und mehr.

Die Prüfungen erfolgten an Haarsträhnen (dunkelbraun, jeweils 3 g) der Spezifikation European dark, Code No. 6 634, Firma Alkinco/Klugman, New York. Die Strähnen wurden 30 Minuten mit 5,5%iger Wasserstoffperoxid-Lösung bei pH 9,4 blondiert, anschließend 30 Minuten mit 6%iger Thioglykolsäure bei pH 9,0 kaltgewellt und dann mit Texapon<sup>(R)</sup> N25 gereinigt. Hiernach erfolgte die Behandlung mit den erfindungsgemässen Produkten, welche hier als Trockensubstanz (jeweils 0,4 g Produkt pro Strähne) in die feuchten Haarsträhnen (ca. 50 % Wasser) eingerieben wurde (Fingermassage). Nach 5 Minuten Einwirkzeit bei Raumtemperatur wurde mit klarem Leitungswasser (20 °C) gespült. Die Naßkämmbarkeit wurde an den handtuchgetrockneten Haaren mittels einer Zug-Dehnungsapparatur bestimmt ; Methodik und Instrumentarium sind beschrieben (Busch und Thiele, Ärtz. Kosmetologie 9, 305-310 (1979)). Es werden bei dieser Prüfung Kraft/Weg-Werte ermittelt, die beim Durchkämmen einer Haarsträhne mit Hilfe eines Kammsystems anfallen. Die Zuggeschwindigkeit der Maschine wurde auf 100 mm/Minute eingestellt. Als Kämme dienten zwei im Abstand von 1,5 mm gegenständig angeordnete Staubkämme.

Blindwerte — also Prüfungen ohne Einreiben des erfindungsgemässen Produkts — erbringen Naßkämmbarkeitswerte von  $10\,000 \pm 799$  mN. Naßkämmbarkeitswerte in diesem Bereich werden auch gemessen, wenn die reinen Schichtsilikate oder die Tenside allein verwendet werden.

## 2. Elektrostatische Aufladung :

Zur Methode der Messung der elektrostatischen Aufladung von Haaren können die Angaben von G. Blankenburg, V. Heß und D. Teasdale, Parfümerie und Kosmetik 62, 169 (1981) sowie A. C. Lunn und R. E. Evans, J. Soc. Cosm. Chem. 28, 549 (1977) herangezogen werden.

Zur Charakterisierung des elektrostatischen Verhaltens wurden die Haarsträhnen getrocknet, in einem abgeschlossenen Prüfraum bei 20 °C und 15 % relativer Luftfeuchtigkeit mit einer wie oben beschriebenen Apparatur 50 mal gekämmt und das resultierende Potential mit einem Voltmeter gegen Erde gemessen. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Blindproben ohne Einwirkung erfindungsgemässer Produkte erbringen hierbei Werte von  $-130 \pm 3$  Volt. Auch hier führt die Verwendung der nicht erfindungsgemäß beladenen Schichtsilikate 1-4 oder der Tenside allein zu Potentialen entsprechend den Blindwerten. Mit Produkt Nr. 3 (Beispiel 3 gemäß der Erfindung) wurde ein Potential von + 56 Volt, mit Produkt Nr. 4 (Beispiel 4 gemäß der Erfindung) von + 73 Volt gemessen.

## 3. Splißrate :

Nicht zuletzt die günstigen Naßkämmbarkeiten und geringen elektrostatischen Aufladungen, hervorgerufen durch die erfindungsgemässen Haarbehandlungspräparate, führen dazu, daß die abrasive Haarschädigung beim Kämmen und die dadurch hervorgerufene Splißbildung außerordentlich gering ist.

Die Splißrate wurde visuell (mikroskopisch) durch Abzählung bestimmt. Die Bestimmungen erfolgten im Anschluß an 3 000 Kämmungen mit der beschriebenen Kämmapparatur bei 40 % relativer Luftfeuchtigkeit. In Blindproben nach Anwendung der unbeladenen Schichtsilikate oder der schichtsilikatfreien Tenside wurden Splißwerte von 17 bis 20 % erhalten. Mit Produkt Nr. 3 (Tabelle 2) wurde eine Splißrate von 3,3 %, mit Produkt Nr. 4 (Tabelle 2) von nur 1,7 % erzielt.

(Siehe Tabelle 1 Seite 8 f.)



Tabelle 1  
Chemische Zusammensetzung der verwendeten Schichtsilikate (in %)

Bestandteil	Aktivbentonit	Dentone EW	natürlicher Hectorit	synthetischer Hectorit
SiO <sub>2</sub>	49.1	53.2	30.5	50.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9	0.8	1.2	--
MgO	3.6	25.1	13.8	25.2
Na <sub>2</sub> O	3.7	3.1	1.9	3.9
Li <sub>2</sub> O	0.2	0.8	0.5	1.2
CaO	1.9	1.7	22.9	--
K <sub>2</sub> O	1.0	0.2	0.2	--
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	0.3	0.9	--
F	--	3.9	2.1	4.2
Glühverlust bei 800 °C	17.0	11.4	27.9	15.3





Tabelle 2  
Produktzusammensetzung und Naßkämbarkeit

Produkte	Schichtsilikat-Komponente	Tensid-Komponente	% Glühverlust	% C	Naßkämbarkeit [ml]
1	Bentone EW	Texapon N 25	24.9	10.4	3440
2		Texapon NT	45.2	22.1	4260
3	Aktivbentonit	Texapon N 25	23.3	8.6	5120
4		Texapon NT	22.4	9.4	4920
5		Texapon N 25	30.2	10.7	4900
6	natürlicher Hectorit	Texapon NT	32.0	11.7	6080
7		Texapon NT	38.9	15.0	5640
8	synthetischer Hectorit	Texapon NT	32.1	11.2	5980



Anwendungsbeispiele

1. Pulverschampoo

- 5 99,5 Gew.-% Produkt 1 (Tabelle 2)  
0,5 Gew.-% Parfümöl

Die Herstellung erfolgte durch Aufdüsen des Parfümöls in einem Lödige-Mischer.

10 2. Pulverschampoo

- 50 Gew.-% Produkt 2  
49,5 Gew.-% Reisstärke  
0,5 Gew.-% Parfümöl

- 15 Die pulverförmigen Komponenten wurden in einem Lödige-Mischer vorgelegt und durchmischt. Während des Mischvorganges wurde das Parfümöl aufgedüst.

3. Creme-Shampoo

- 20 20 Gew.-% Produkt 1 (Tabelle 2)  
30 Gew.-% Fettalkohol (C<sub>12/14</sub>)-polyglykolether (2EO)-sulfat, Na-Salz 28 %ig (Texapon <sup>(R)</sup> N25)  
2 Gew.-% Kokosfettsäure (C<sub>12-18</sub>)-diethanolamid (Comperlan <sup>(R)</sup> KD)  
5 Gew.-% Natriummyristat  
25 0,5 Gew.-% Parfümöl  
42,5 Gew.-% Wasser

- Die Komponenten wurden in einem Rührgefäß mit einem Pentraulik-Rührwerk gründlich gemischt. Das Gemisch wurde danach 3 x über einem Laborwalzenstuhl (Hartporzellanwalzen) geführt und homogenisiert.

- 30 Das fertige Shampoo war von cremiger Konsistenz und zeigte eine Viskosität von 400 Pa·s (20 °C), gemessen mit einem Brookfield Rotationsviskosimeter bei 5 UpM.

4. Creme-Shampoo

- 35 20 Gew.-% Produkt 5 (Tabelle 2)  
30 Gew.-% Fettalkohol (C<sub>12/14</sub>)-polyglykolether (2EO)-sulfat, Na-Salz 28 %ig (Texapon <sup>(R)</sup> N25)  
10 Gew.-% Kokosalkylamidopropyl-dimethylaminoessigsäure 30 %ig (Dehyton K)  
5 Gew.-% Ethylenglykolstearat (30 %ige Dispersion in Alkylethersulfat)  
40 1 Gew.-% 2-Octyldodecanol  
1 Gew.-% Balsamöl  
0,3 Gew.-% Parfümöl  
32,7 Gew.-% Wasser

- 45 Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 3. Das fertige Shampoo war von cremiger Konsistenz und zeigte eine Viskosität von 340 Pa · s (20 °C), gemessen mit einem Brookfield-Rotationsviskosimete bei 5 UpM.

5. Flüssiges Shampoo

- 50 10 Gew.-% Produkt 7 (Tabelle 2)  
50 Gew.-% Fettalkohol (C<sub>12/14</sub>)-polyglykolether (2EO)-sulfat, Na-Salz 28 %ig (Texapon <sup>(R)</sup> N25)  
2 Gew.-% Kokosfettsäurediethanolamid (Comperlan <sup>(R)</sup> KD)  
0,5 Gew.-% Parfümöl  
55 37,2 Gew.-% Wasser  
0,3 Gew.-% Kochsalz

- Die Komponenten werden miteinander unter Rühren vermischt. Das fertige Shampoo ist von schwach opakem Aussehen und weist eine Viskosität von 12 Pa · s (20 °C) auf, gemessen mit dem  
60 Höppler-Kugelfallviskosimeter.

Patentansprüche

- 65 1. Haarbehandlungspräparat auf der Basis von Schichtsilikaten und Tensiden, dadurch gekenn-



- zeichnet, daß es Schichtsilikate enthält, die vorher mit 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf wasserfreies Schichtsilikat, Tensiden vom anionischen, nichtionischen und/oder zwitterionischen Typ beladen worden sind, wobei das Schichtsilikat eine Dreischichtstruktur aufweist, in Wasser quellbar ist, eine Ladungsdichte bezüglich  $(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$ -Struktureinheiten von 0,25 bis 0,5 negativen Ladungseinheiten aufweist und in der Octaederschicht überwiegend Aluminium und/oder Magnesium enthält.
2. Haarbehandlungspräparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtsilikat aus der Gruppe Montmorillonit, Bentonit, Hectorit und Ghassoulit ausgewählt ist.
3. Haarbehandlungspräparat nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid ein Alkanolaminlaurylethersulfat ist, das ggfls. mit Ethylenoxid modifiziert worden ist.
4. Verfahren zur Herstellung von Haarbehandlungspräparaten nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein ggfls. von Nebenbestandteilen befreites Schichtsilikat, wie in Anspruch 1 definiert, zu 5 bis 10 Gew.-% in Wasser einrührt, nach einigen Stunden Quelldauer zentrifugiert, abtrennt und anschließend bei 40 bis 70 °C mit einem flüssigen Tensid vom anionischen, nichtionischen und/oder zwitterionischen Typ belädt, wobei das Tensid in flüssiger Form zur Schichtsilikataufschlammung gegeben, homogenisiert und dann der Feststoff abgetrennt und ggfls. mit üblichen Bestandteilen von Haarbehandlungsmitteln vermischt wird.

### Claims

1. A hair treatment preparation based on layer silicates and surfactants, characterized in that it contains layer silicates which have been charged with from 20 to 40 % by weight, based on anhydrous layer silicate, of surfactants of the anionic, nonionic and/or zwitter-ionic type, the layer silicate having a three-layer structure, being swellable in water, having a charge density in regard to  $(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$  structural units of from 0.25 to 0.5 negative charge units and predominantly containing aluminium and/or magnesium in the octahedral layer.
2. A hair treatment preparation as claimed in Claim 1, characterized in that the layer silicate is selected from the group comprising montmorillonite, bentonite, hectorite and ghassoulite.
3. A hair treatment preparation as claimed in Claims 1 and 2, characterized in that the surfactant is an alkanolamine laurylether sulfate optionally modified with ethylene oxide.
4. A process for producing the hair treatment preparations claimed in Claims 1 to 3, characterized in that from 5 to 10 % by weight of a layer silicate of the type defined in Claim 1 optionally freed from secondary constituents is stirred into water, centrifuged after swelling for a few hours, separated off and then charged at 40 to 70 °C with a liquid surfactant of the anionic, nonionic and/or zwitterionic type, the surfactant being added in liquid form to the layer silicate suspension, homogenized and the solid subsequently separated off and optionally mixed with standard ingredients of hair treatment preparations.

### Revendications

1. Préparation pour le traitement des cheveux à base de silicates et d'agents tensio-actifs, caractérisée en ce qu'elle contient des silicates, qui ont été chargés préalablement de 20 à 40 % en poids, calculé sur le phyllosilicate anhydre, d'agents tensio-actifs du type anionique, non ionique et/ou zwitterionique, ce silicate présentant une structure en trois couches, gonflant dans l'eau, présentant une densité de charge par rapport aux unités structurales  $(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$  de 0,25 à 0,5 unités de charge négatives et contenant dans la couche octaédrique, principalement de l'aluminium et/ou du magnésium.
2. Préparation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le silicate est choisi dans le groupe formé par les montmorillonite, bentonite, hectorite et ghassoulite.
3. Préparation suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est un éthersulfate d'alkanolaminelauryle, qui a été éventuellement modifié avec de l'oxyde d'éthylène.
4. Procédé pour la fabrication de préparations pour le traitement des cheveux suivant les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on introduit en agitant un silicate d'où on a retiré les parties constituantes secondaires, tel qu'il est défini dans l'exemple 1, centrifuge au bout de quelques heures de durée de gonflement, sépare et ensuite, charge à 40 à 70 °C avec un agent tensio-actif anionique, non ionique et/ou du type zwitterionique, l'agent tensio-actif étant ajouté à l'empâtage de silicate sous la forme liquide, homogénéise, puis sépare la matière solide et mélange éventuellement avec les parties constituantes habituelles des agents pour le traitement des cheveux.



© EPODOC / EPO

PN - EP0099987 A 19840208  
 PD - 1984-02-08  
 PR - DE 19823224585 19820701  
 OPD - 1982-07-01  
 TI - Hair treating composition.  
 AB - 1. A hair treatment preparation based on layer silicates and surfactants, characterized in that it contains layer silicates which have been charged with from 20 to 40% by weight, based on anhydrous layer silicate, of surfactants of the anionic, nonionic and/or zwitter-ionic type, the layer silicate having a three-layer structure, being swellable in water, having a charge density in regard to (SiAl) 4 O10 structural units of from 0.25 to 0.5 negative charge units and predominantly containing aluminium and/or magnesium in the octahedral layer.  
 IN - CHRISTOPHLIEMK PETER DR; BUSCH PETER DR; FISCHER DETLEF; GIEDE KARL; THIELE KLAUS; SCHREIBER GERALD  
 PA - HENKEL KGAA (DE)  
 EC - A61K7/06A  
 IC - A61K7/06  
 CT - FR875246 A [A]; DE2847439 A [A]; DE2451918 A [AD]; US4166039 A [A]; US4237112 A [A]

© WPI / DERWENT

TI - Hair-treatment compsn. e.g. shampoo - contg. layer silicate e.g. montmorillonite, bentonite, hectorite or ghassoulite, charged with anionic, nonionic or zwitterionic surfactant  
 PR - DE 19823224585 19820701  
 PN - DE 3224585 A 19840105 DW 198403 026pp  
 - EP0099987 A 19840208 DW 198407 Ger 000pp  
 - EP0099987 B 19860820 DW 198634 Ger 000pp  
 - DE3365446G G 19860925 DW 198640 000pp  
 PA - (HENK ) HENKEL KGAA  
 IC - A61K7/08 ;C11D3/12  
 IN - BUSCH P; CHRISTOPH P; FISCHER D; GIEDE K; SCHREIBER G; THIELE K  
 AB - DE3224585 Compsn., contains layer silicates which are charged preliminarily with 20-40 wt.%, w.r.t. anhydrous silicate, of anionic, nonionic and/or zwitter-ionic type, pref. an alkanolamine lauryl ether sulphate, opt. modified with ethylene oxide. The layer silicate has a 3-layer structure, swells in water, has charge density 0.25-0.5 negative charge units/ (SiAl)4O10-structural units and contains predominantly Al and/or Mg in the octahedral layer.  
 - The compsns. can be worked into shampoos. The compsns. lower the rate of formation of split hair ends, e.g. from 17-20% to 1.7% on using active bentonite charged with "Texapon NT" (RTM), reduce abrasion, reduce the electrostatic charging of hair, improve wet-combability, e.g. from about 10000 mN to 4920 mN, condition and finish the hair without loading, clean and improve hair-dressing properties. The compsns. no longer swell and do not thicken shampoos unduly.( 0/0)  
 EPAB - EP--99987 A hair treatment preparation based on layer silicates and surfactants, characterised in that it contains layer silicates which have been charged with from 20 to 40% by weight, based on anhydrous layer silicate, of surfactants of the anionic, nonionic and/or zwitter-ionic type, the layer silicate having a three-layer structure, being swellable in water, having a charge density in regard to (SiAl)4O10 structural units of from 0.25 to 0.5 negative charge units and predominantly containing aluminium and/or magnesium in the octahedral layer.  
 OPD - 1982-07-01  
 CT - DE2451918;DE2847439;FR875246;No-SR.Pub; US4166039;US4237112  
 DS - AT BE CH DE FR GB IT LI NL  
 AN - 1984-012154 [40]





**European Patent 0 099 987****Henkel KGaA**

Patent Application D 6358 EP

5

Hair Treatment Preparation

The invention relates to hair treatment preparations on the basis of laminated silicates and surfactants.

10

A series of requirements is set for hair treatment preparations or hair treatment agents. In addition to the usual requirements, namely the compatibility with hair and scalp as well as the cleaning power for different impurities, including hair grease, there is in particular the diminishing of hair-splitting, the lowering of electrostatic charges, the conditioning and reviving of the hair without a loading effect, as well as an improvement in hairdressing and wet comb-ability.

15

Hair splitting depends strongly on the ability of hair to tangle and on it being mechanically damaged by subsequent combing. Data on the formation of splitting can be found in the publications of D.W. Cannell - "Split ends and their repair", Cosmetics and Toiletries 94, 29 (March 1979) and J.A. Swift and A.C. Brown, JSCC 23, 695 (1972) and JSCC 26, 289 - 297 (1975).

20

Products which decidedly lower the rate of splitting, as e.g. quaternary ammonium compounds, which have at least a relatively long hydrophobic hydrocarbon chain, have a loading effect on the hair with repeated use.

25

All known reviving agents which are taken up from mixtures containing anionic surfactants (mainly quaternary polymers or polycondensates), raise the electrostatic charge of hair. Furthermore, strong reviving agents diminish the friction between fibres and thus have a detrimental effect on hairdressing.

30



Quaternary ammonium compounds, which diminish the electrostatic charge, are not taken up by the hair from mixtures containing anionic surfactants and in addition they have a loading effect on the hair.

5

The following publications can be named as examples for improvement of the wet combability by means of quaternary ammonium compounds:

M. Breuer, G.X. Gikas and I. T. Smith "Physical chemistry of hair condition", *Cosmetics & Toiletries* 94, 29 (April 1979) ; M. L. Garcia and J. Diaz "Compatibility  
10 measurements on Human Hair", *JSCC* 27, 379 (1976) ; J.M. Quack and A.K. Reng, "Quaternary ammonium compounds in cosmetics", *Parfumerie und Kosmetik* 56, 157 (1975).

From the above named Literature sources it arises that there already exists a series of  
15 very effective agents for improving the wet hair comb-ability. Counted among the most effective agents are fats, oils and/or quaternary ammonium compounds with one or more long hydrophobic hydrocarbon chains. These active substances are taken up well by hair from aqueous mixtures (so-called after-treatment agents), do not act from formulations containing surfactants, or only weakly. They possess the disadvantage of loading the hair  
20 with strong electrostatic charges.

Cosmetic preparations are known from DE-OS 24 51 918, which consist of a Montmorillonite clay as active material, at least one auxiliary aid facilitating the physiological activities of the clay and optionally of further additional materials. Named  
25 as Montmorillonite clay are Hectorite, Stevensite or preferably ghassoulite. Named as auxiliary aids are wetting agents such as anionic wetting agents, e.g. sodium lauryl sulphuric acid ester or condensation products of a fatty acid with methyltaurine or fatty acids or an essential oil. Named as additional materials are solvents, water, sea salt, different oils, tar, sulphur, formaldehyde and different perfumes. The Examples relate to  
30 detergents for normal hair, masks for fatty skin with a tendency towards acne and special soaps for greasy skin and toilet soaps for normal skin.



The task set for the present invention, is to create a hair treatment preparation, which diminishes the rate of splitting, and lowers the electrostatic charges on hair, improves the wet comb- ability, conditions and revives without a loading effect, and increases the hairdressing capability when the hair is washed.

This task is achieved through making available the hair treatment preparation in accordance with the invention, on the basis of laminated silicates and surfactants, and its process of manufacture.

The subject matter of the invention is a hair treatment preparation on the basis of laminated silicates and surfactants, which is characterised by containing laminated silicates, previously loaded with 20 to 40 % by weight of surfactants ( in relation to anhydrous laminated silicate) which are chosen from anionic, non-ionic and/or zwitterionic types, wherein the laminated silicate has a three-layer structure, is capable of swelling in water, has a charge density relative to  $(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}$  structural units of 0.25 to 0.5 negative units of charge, and in the octahedral layer overwhelmingly contains aluminium and/or magnesium.

The subject matter of the invention is further a process for manufacturing the previously described hair treatment preparations, by which laminated silicates of the named type are stirred to 5 to 10% by weight in water, and after a few hours duration of swelling, are centrifuged and separated, whereupon they are loaded with surfactants of the named type at temperatures of 0 to 100 °C, by the fact that one adds the liquid surfactant to the laminated silicate suspension heated to the given temperature, optionally stirring for a period, removes the solid material and subsequently mixes it with the usual formulation constituents for manufacturing hair treatment preparations.

Surprisingly, the hair treatment preparations in accordance with the invention, which contain the specified laminated silicates previously loaded with the specified surfactants, do not show the above described disadvantages of hair treatment agents of Prior Art, but



instead show an essential improvement of wet comb-ability, a strong diminishing of electrostatic charging of the hair, a decrease of the rate of splitting as well as a better hairdressing ability and an improved conditioning ability and reviving ability.

- 5 Up to now no hair treatment agent existed, which achieved the named effects with the help of a single active material, and it is completely surprising that a hair treatment preparation depending on only one active material, brings about the combination of the desired effects.
- 10 Described in what follows are the laminated silicates and surfactants which are suitable in accordance with the invention.

The silicate is typically present in the laminated silicates as a layer. Each silicate tetrahedron ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> is cross linked over oxygen bridges with three other silicate  
15 tetrahedrons two-dimensionally into laminates of the general composition  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$  but with a few mineral exceptions, respectively combined over the fourth oxygen bridge with an octahedral coordinated metal atom. This octahedrons, in which the metallic central atoms are each surrounded by 6 oxygen atoms (overwhelmingly from hydroxyl groups) also form typical laminates. Through this structural principle, each tetrahedral -  
20 and octahedral layer can be arranged to form a double-layer, and the octahedral layers lying between two tetrahedral layers can, however, form so-called three-layer packets with the first ones. Water-intermediate layers lie between these two- and three layer packets. Mineral representatives of both structure types are correspondingly named two-layer or three-layer minerals.

- 25 By the exclusive presence for example of aluminium central atoms in the octahedral layer as a pure "Hydrargillite-layer", this would result in an idealised overall composition of the (water-containing) laminated silicate of " $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ". An idealised laminated silicate of that type would, however, be unsuitable for the invention  
30 owing to its charge relationships.



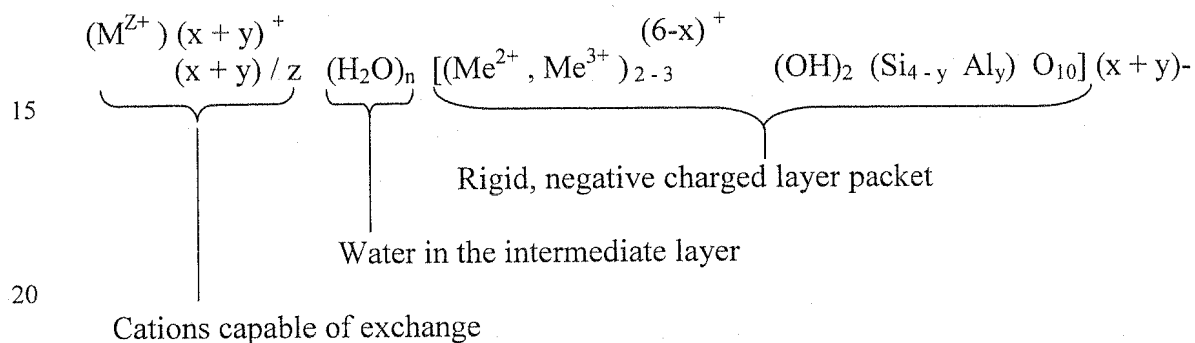


Characteristic for the laminated silicates used in accordance with the invention is, that the central atoms in the octahedral layer have an isomorphous substitute, aluminium<sup>3+</sup> for example by Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and/or other preferred divalent metal ions. Silicon in the tetrahedral layer is substituted to a smaller extent, almost exclusively by aluminium.

5 From this, a charge difference results in dependence of the type and extent of the isomorphous substitution. The surfaces of the laminated silicates are thereby negatively charged. These charge differences are levelled out by alkali- and/or alkaline earth -ions.; these are found between the layers, solvated in the water intermediate layer, exchangeable and thereby a carrier for the cation exchange ability of this mineral class.

10

The general overall composition (capable of swelling) of three-layer silicates can therefore be formulated as



M<sup>Z+</sup> are here the cations capable of exchange with the valence z.

Me<sup>2+</sup> and Me<sup>3+</sup> are the divalent and trivalent cations in the octahedral layer. The values  
 25 for x and y are characteristic numbers of electrons for the resulting total charges. An empirical formula of that type was used for example by A. Weiss and G. Lagaly, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216, 217, 365 - 361 (1967), page 360. For specified laminated silicate types, the hydroxyl group can thereby be substituted by fluoride (Hectorite).

30 The silicate layers are not unlimited in size; laminated silicates overwhelmingly form small particles, often with a small flake structure having a diameter at all events of a few micrometers. Positive and negative charges occur at the edges of these flakes, as the above described oxygen bridges are broken. Whilst the negative charges are neutralised (by the mobile cations), the positive charges remain in the vicinity and at the edges lead



to a positive total charge. Through edge/surface bonds, laminated silicates of that type can construct framework structures in the form of "card houses". The particular rheological properties of swollen laminar silicates can also be explained hereby, namely the thickening- and thixotropic activity.

5

As a consequence of the different arrangement possibilities of tetrahedral and octahedral layers, different central atoms in the octahedral layers and also particularly as a consequence of the various substitution possibilities, the variation width of the laminar silicates is extraordinarily large. Those laminated silicates spread out in the earth's crust, thus differ considerably according to the deposits, and even with the same mineral type.

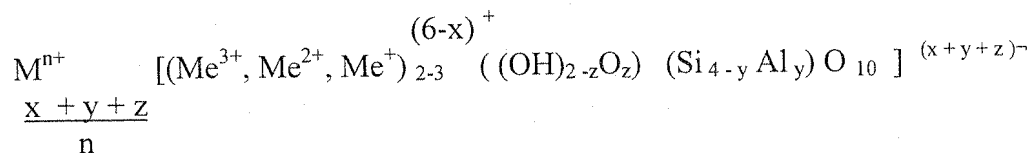
10

All such three-layer minerals are suitable for use in the present invention, which have defined charge densities on the layer surface as well as charge differences between a layer surface and broken edges, and the power of binding by adsorption, the surfactant types listed below.

15

As a measure of the charge density of the laminated silicates, a layer charge  $(x + y + z)$  can be defined as an excess charge of a  $(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}$  - construction unit according to

20



25

and determined from the complete chemical analysis or according to other methods.

$\text{M}^{n+}$  are here the cations capable of exchange of the valency  $n$ ,

$\text{Me}^{3+}$ ,  $\text{Me}^{2+}$  and  $\text{Me}^{+}$  are cations in the octahedral layer;

$x$ ,  $y$ , and  $z$  are the important numbers of electrons for the resulting total charge (compare here G. Lagaly and A. Weiss, *Kolloid-Z und Z. Polymere* 237, 266 - 273, (1969), page 268).

30

This layer charge  $(x + y + z)$  for laminated silicates used in the hair treatment



preparations in accordance with the invention, amounts to about 0.25 to 0.5 negative charge units per  $(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}$  structure unit. Accordingly the three-layer silicates of the Montmorillonite group and of these particularly, those with high aluminium content of 10 - 20 % by weight or magnesium content of 20 to 30% by weight, calculated on the dry  
5 laminated silicate, are particularly well suited for the applications in accordance with the invention. Montmorillonite and Hectorite are common and widely spread representatives of this mineral and charge type and thus can be used economically.

As originally mentioned and displayed in the Literature sources quoted there, the  
10 movable cations in the water intermediate layers can also be exchanged by quaternary ammonium ions with long organic residues. In dependence of the laminated silicate types and formation of the ammonium ions (particularly the chain length distribution), an intramolecular swelling takes place, through which charging with quaternary ammonium organophilic laminated silicate in suitable solvents then acts as a thickening agent. These  
15 products have the named disadvantages.

The charged laminated silicates used for the hair treatment preparations in accordance with the invention are, however, of a fully different type. They are not obtained by cation exchange, but by adsorptive accumulation of special surfactants on the named specified  
20 laminated silicates. Accordingly the addition products suitable for the hair treatment preparations in accordance with the invention, do not typically have a swelling- and thixotropic capability.

This distinguishes the surfactant-charged laminated silicates in hair treatment  
25 preparations in accordance with the invention from the technical applications of laminated silicates employed up to now, in which at least one of the following substance properties - cation exchange capacity, swelling ability, thickening capacity, thixotropic capacity is exploited.

30 Suitable for charging the specified laminated silicates in accordance with the invention, are surfactants of the anionic, non-ionic and/or zwitterionic type. Anionic surfactants of



that type are e.g. the alkali- and ammonium salts of e.g. alkyl sulphates with 8 - 13 carbon atoms, alkylpolyglycol ether sulphates with 8 - 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 - 6 glycol ether groups in the molecule, alkyl phenol polyglycoether sulphates with 8 - 12 carbon atoms in the alkyl group and 1 - 6 glycol ether groups in the molecule, fatty acid alkylolamide- and fatty acid alkylolamide polyglycol ether sulphates, sulphated fatty acid monoglycerides, primary and secondary alkane sulphonates, alkene- and hydroxyalkane sulphonates with 10 - 20 carbon atoms, sulphosuccinic acid-monoalkyl esters with 8 - 18 carbon atoms in the alkyl group or dialkyl esters with 6 - 10 carbon atoms in the alkyl group,  $\alpha$  sulpho-fatty acid low alkyl esters, fatty acids, alkyl-polyglycol ether carboxylic acids with 8 - 18 carbon atoms in the alkyl residue and 2 - 6 polyglycol ether groups in the molecule, acylsarcosines, acyltaurides and acylisethionates with 8 - 18 carbon atoms in the acyl group, primary and secondary alkyl phosphates and alkylpolyglycol ether phosphates with 8 - 18 carbon atoms in the alkyl group and 1 - 10 polyglycol ether groups in the molecule.

15

Suitable non-ionic surfactants are e.g. the addition products of 4 - 40 , preferably 4 - 20 mols ethylene oxide to fatty alcohols, fatty acids and fatty amines with 8 - 12 carbon atoms, to alkyl phenols with 8 - 12 carbon atoms in the alkyl residue, to fatty acid amides and fatty acid alkylolamides, fatty acid mono- or diglycerides and to sorbitan fatty acid ester. Furthermore such addition products are also suitable, which also contain in addition to ethylene oxide, 1 -10 mols propylene oxide. Finally, suitable are also the water-soluble, 20 - 250 ethylene glycol ether group-containing and 10 - 100 propylene glycol ether group-containing addition products of ethylene oxide to polypropylene glycols, alkylenediamine -polypropylene glycol and alkyl-polypropylene glycol with 1 - 10 carbon atoms in the alkyl chain as well as amine oxides and sulfoxides with 8 - 18 carbon atoms in the molecule.

25

Suitable zwitterionic surfactants are e.g. alkylbetaines, alkylamidopropyl-betaines, alkylimidoazolinium-betaines, alkyl amino carboxylic acids each with 8 - 18 carbon atoms in the alkyl group. Examples of such zwitterionic surfactants are e.g. coconut-alkyl dimethylamino acetic acid, coconut-alkyl amidopropyl-dimethyl-amino-acetic acid or N-

30





hydroxyethyl-N-coconut-alkyl amido- ethyl-glycine.

For the manufacture of the tri-layer silicates loaded with surfactants and contained in the hair treatment preparations in accordance with the invention, the following procedures  
5 can be undertaken:

Market-available active Bentonites can be used as moderately priced tri-layer silicates; these contain considerable quantities of Montmorillonite as well as different quantities of accompanying minerals. According to the active Bentonite quality, these accompanying  
10 minerals must be extensively removed - particularly if it relates to minerals incapable of swelling, such as for example quartz or feldspar - as they would impair technical service. The undesirable accompanying minerals must be removed to achieve a content of less than 5%, preferably less than 1% . Such a separation of contaminating materials can then be undertaken in the dry state over air separators ( optionally even with sieving), if these  
15 accompanying minerals have high densities or large particle diameters. Technically preferred however is a separation of the troublesome secondary ingredients by centrifuging a suspension. For this purpose the natural laminated silicate up to about 5 - 10% by weight in water is stirred and centrifuged after a few hours swelling duration. By centrifuging at a suitable number of revolutions (depending on the type of centrifuge), a  
20 suspension is obtained containing swollen laminated silicate almost exclusively. The mineral secondary ingredients remain behind and are discarded. This centrifuged suspension can be used directly for loading with surfactants.

This loading can indeed be undertaken in principle in a complete temperature range, in  
25 which the components can be handled (about 0 to 100°C). For the loading it is appropriate however to use a temperature range of about 40 to 70°C, because in this, particularly homogenous products accumulate. Liquid surfactants can be added as such to the laminated silicate slurry present, and become a paste or even a solid - if they are not well distributed in water - being dissolved or at least partially dissolved initially with a  
30 little quantity of solvent (for example ethanol or isopropanol).



The laminated silicate slurry heated to about 40 to 70°C is placed in an open vessel, and the liquid, optionally warmed surfactant component is added within a few minutes. The reaction product is stirred for about a further 30 minutes for homogenisation, maintaining the reaction temperature, the solid material is separated and then either directly  
5 incorporated or then processed further.

The separation of the solid loading product can be undertaken by means of centrifuging, but simpler usually by filtration. The loading product is washed with water (for example on the nutsch filter) and can be used directly in this form as a moist product. It is also  
10 possible to carry out a subsequent drying, size reduction and/or sorting of the particles according to density or size by air separation or sieving .

The optimal quantity of surfactant in relation to the laminated silicate in the slurry is dependent to a strong measure on the type of laminated silicate and type of surfactant. In  
15 no case should more surfactant be added than can be absorbed by the laminated silicate (except when it is a component which has no detrimental effect on the recipe as a whole). The removal of excess surfactant is then bound up with additional expense. With too low an addition of surfactant on the other hand, "capacity" is given away. Appropriately, one is left with a quantity of added surfactant just under the adsorption maximum, which is to  
20 be determined quickly by individual trials. With common surfactants suitable for the invention, these quantities are about 20 to 40 % by weight of surfactant, in relation to anhydrous laminated silicate.

The loaded laminated silicates obtained in accordance with the invention, can be used as  
25 a powder, thus as a 100% product, or mixed with different auxiliary- or active materials, which are generally known, in order to manufacture shampoos for example.

The hair treatment preparations in accordance with the invention act to diminish friction and lower the electrostatic charge on the hair. Related to this, the hair is less easily split at  
30 the ends, or damaged abrasively. Furthermore, the wet combability as well as hairdressing capability is improved.



A substantial characteristic of the hair treatment preparations in accordance with the invention can be seen in that in contrast to Prior Art, specified laminated silicates are contained, which are previously or initially loaded with specified surfactants. This means  
5 that considerable differences occur, not only in chemical behaviour but also in application, where one on the one hand initially loads specified laminated silicates in accordance with the invention with specified surfactants, and then through mixing with conventional ingredients, manufactures a shampoo, or if one incorporates laminated silicates, sodium lauryl sulphuric acid ester, thus a surfactant, and conventional  
10 ingredients together simultaneously for manufacturing a shampoo.

Between the mere stirring together of surfactants and untreated laminated silicates to make a shampoo on the one hand (Prior Art), and stirring in a product loaded in accordance with the invention to make a shampoo on the other hand, there are differences  
15 from the chemical as well as technical service point of view, which will emerge from what follows.

A product loaded in accordance with the invention was compared with the product obtained according to Example 2 of DE-OS 24 51 918.

20 If one separates the silicate (water-insoluble) portion from the shampoo in both cases, then the solids obtained already differ chemically considerably from each other. After separation, one obtains the product loaded in accordance with the invention, practically unchanged; it contains the loaded product unchanged in an order of magnitude of 20 to 40% by weight corresponding to Table 2 hereinunder, i.e. a portion of carbon of 8% and  
25 over.

The unloaded laminated silicate stirred directly into a shampoo on the other hand, was then loaded with the different shampoo-constituents, which here are quasi "competitive" with each other, but this loading however was substantially less extensive than the product loaded in accordance with the invention. In further processing of Example 2 of  
30 DE-OS 24 51 918 ( NaCl instead of sea salt), the application of the synthetic hectorite as a laminated silicate-component and Texapon N25 or Texapon NT as a surfactant



component achieved only a loading corresponding to 1.1 % C and 4.1% C, whereas according to Table 2, No. 7 and 8 loading of 15.0 and 11.2% C were achieved. From this the chemical differences can be seen quite clearly.

- 5 Beyond this, the loaded laminated silicates contained in the hair treatment preparations in accordance with the invention, do not swell any more which is an important criterion, and when incorporated into shampoos does not lead to stronger (post-)thickening. This is however known to be the case when stirring in unloaded laminated silicates. Furthermore the already loaded products do not bring about any - adverse - fixing, thereby making any
- 10 perfume constituents of the shampoo ineffective, and do not lead to incompatibilities with hydrophilic and/or oleophilic shampoo constituents such as emulsifiers and auxiliaries.

In what follows, the invention is further explained by the following Examples, technical service testing and formulation Examples.

15

### Examples

Used for the Examples were three natural marketable laminated silicates of different origin and composition as well as a synthetic product. The layer charge ( $x + y + z$ ) of

20 these silicates were determined according to A. Weiss et al to 0.3 to 0.5 negative charge units

- 1) a Hectorite- similar purified magnesium silicate of mineral origin from the Firm Kronos-Titan, termed "Bentone EW" (for product 1 and 2, Table 2)
- 25 2) a finely milled active Bentonite (natural Montmorillonite "activated" with soda) of the firm Erbsloh, which according to the firm's data in addition to 80 to 85% Montmorillonite has as mineral impurities about 5 to 7% quartz, 5 to 10% mica and 3% Limonite, and is very finely divided ( $87\% < 2 \mu\text{m}$ ) for products 3 and 4, Table 2).
- 30 3) a Hectorite from North American mines (Firm Langer & Co.), about half of which





however is Calcite, Montmorillonite and other laminated silicates, for product 5 and 6, Table 2).

- 4) A synthetic Hectorite of higher chemical purity for Product 7 and 8, Table 2.

5

The chemical composition of these laminated silicates was determined analytically by X-ray fluorescence (fluorescence content titrated ) and is summarised in Table 1.

For the loading, slurries of natural laminated silicate were prepared, each of 5 % by weight in deionised cold water, and after 6 hour swelling time these were centrifuged with a filter centrifuge (400 mm diameter) with 2700-fold acceleration of gravity. After the separation of the heavy portions was accomplished, the slurries contained 3.0 % active substance in the case of active Bentonite, 3.5 % active substance in the case of Bentone EW and 2.4 % active substance in the case of Hectorite. The active substance content of the slurries was determined by means of specimens by drying for 12 hours in a vacuum drying cabinet at 120<sup>0</sup>C. These centrifuged slurries were used for the loadings. In the case of the synthetic Hectorite, no secondary ingredients needed to be separated. The 5% aqueous slurries were hereby used for loading directly without prior centrifuging.

20 Employed as surfactants were:

Texapon ® N 25: fatty alcohol (C<sub>12/14</sub>) -polyglycol ether (2EO) - sulphate, sodium salt, about 28% wash-active substance, liquid  
(Products 1, 3, 5, 8 , Table 2)

25 Texapon ® NT: fatty alcohol (C<sub>12/14</sub>) -polyglycol ether (2EO) -sulphate-triethanolammonium salt, about 35% wash-active substance, liquid  
(Products 2, 4, 6 and 7, Table 2)

#### Manufacture of the loaded products

30

Each 1 kg of the laminate silicate slurry was loaded with the same quantity of surfactant



corresponding to its active substance content, thus with 24 g surfactant for natural Hectorite, 35 g surfactant for Bentone EW, 30 g surfactant for active Bentonite and 50 g surfactant for synthetic Hectorite. The reaction mixture was stirred for 30 minutes at 60°C, the solid material filtered off, washed with about 3 litres deionised water at a time and dried for 24 hours in an air circulating drying oven at 70°C. The dried products were ground and milled with a pinned disk mill. The loss on ignition (after 30 minutes at 800°C) and the micro- analytically determined carbon content of the products in dependence of laminated silicate and surfactant, can be seen in Table 2.

The hair treatment preparations in the embodiment of the invention were subjected to different technical service tests, particularly for wet comb-ability, electrostatic behaviour, as well as resistance to splitting.

#### 1. Wet comb-ability :

15

The wet comb-ability can be quantified accurately and reproducibly - compare in this connection K. Newman, G. L. Cohen and C. Hayes, "A quantitative characterization of combing", J. Soc. Cosm. Chem. 24, 773 - 782 ( 1973); M.L. Garcia and I. Diaz, "Combability measurements on Human Hair" , J. Soc. -Cosm. Chem. 27 , 379 - 396 (1976) ; A. M. Schwartz and D. C. Knowles, "Frictional effects in human hair ", J. Soc. Cosm. Chem. 14 , 455 - 463 (1963) ; P. Busch and K. Thiele, "Eigendynamische Effekte an Haaren", "Beiträge zur Methodik der Kämmbarkeit", Arzt. Kosmetologie 9 , 305 - 310 (1979). In the determination of wet comb-ability, the force is measured which is needed by a comb chicane to comb through a strand of hair of specified length. The surfactant-loaded laminated silicates in accordance with the invention act as powerful improvers of wet comb-ability, and show high improvements in wet comb-ability of 50% and more.

25

The tests took place on strands of hair (dark brown, 3 g each) of the specification European dark, Code No. 6634, Firm Alkinco/Klugman, New York. The strands were bleached for 30 minutes with a 5.5% hydrogen peroxide solution at pH 9, wave-set in the

30



cold with 6% thioglycollic acid for 30 minutes at pH 9 and then cleaned with Texapon ® N 25. After this followed the treatment with the products in accordance with the invention, which here were rubbed in (finger massage) as dry substance (0.4 g of each product for each strand) into the moist hair strands (about 50% water). After 5 minutes duration of action at room temperature they were rinsed with clear tap water (20°C). The wet comb-ability was then determined on the hair dried with a towel, by means of a stress-strain apparatus. Methodology and instrumentation are described (Busch and Thiele, *Arztl. Kosmetologie* 9, 305 - 310 (1979) ). It is determined by this testing which force / path values occur when combing-through a strand of hair with the help of a comb system. The traction speed of the machine was adjusted at 100 mm/minute. Serving as a comb were two dust combs located opposed to each other at a distance of 1.5 mm.

Blind values - thus tests without rubbing in the product in accordance with the invention - yield wet comb-ability values of  $10,000 \pm 799$  mN. Wet comb-ability values in this range are also measured, if the pure laminated silicates or surfactants are used alone.

## 2. Electrostatic charging:

The data of G. Blankenburg, V Heß and D. Teasdale, *Parfumerie und Kosmetik* 62, 169 (1931) as well as A. C. Lunn and R. E. Evans, *J. Soc. Cosm. Chem.* 28, 549 (1977) can be drawn upon for the method of measurement of the electrostatic charging of hair.

For characterisation of the electrostatic behaviour the hair strands were dried in a closed test-room at 20°C and 15% relative humidity, using an apparatus as described above, and combed 50 times, the resulting potential was measured with a voltmeter against earth. The values thus determined are listed in Table 2. Blind tests without involvement of products in accordance with the invention, thereby produce values of  $-130 \pm 3$  volts. Here also the application of laminated silicates not loaded in accordance with the invention 1 - 4 or the surfactants alone, leads to potentials corresponding to the blind values. With product No. 3 (Example 3 according to the invention), a potential of + 56 volts was measured, and with product No. 4 (Example 4 according to the invention),



a potential of + 73 volts.

3. Rate of splitting:

- 5 Not least, the favourable wet comb-ability and slight electrostatic charging brought about by the hair treatment preparations in accordance with the invention, lead to the fact that the abrasive hair damage on combing and the split formation thereby caused, is extraordinarily slight.
- 10 The rate of splitting was determined visually by (microscopic) counting. The determinations took place after 3000 combings with the described comb apparatus at 40% relative humidity. In blind tests after application of the unloaded laminated silicates or the surfactants free of laminated silicate, splitting values of 17 to 20% were obtained. With product No. 3 (Table 2) a splitting rate of 3.3% was achieved, and with product No. 4
- 15 (Table 2) only 1.7%.

Table 1 Chemical composition of the laminated silicates employed (in %)

Constituent	Active Bentonite	Bentone EW	Natural Hectorite	Synthetic Hectorite
SiO <sub>2</sub>	49.1	53.2	30.5	50.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9	0.8	1.2	- -
MgO	3.6	25.1	13.8	25.2
Na <sub>2</sub> O	3.7	3.1	1.9	3.9
Li <sub>2</sub> O	0.2	0.8	0.5	1.2
CaO	1.9	1.7	22.9	- -
K <sub>2</sub> O	1.0	0.2	0.2	- -
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	0.3	0.9	- -
F	-	3.9	2.1	4.2
Loss on ignition at 800 <sup>0</sup> C	17.0	11.4	27.9	15.3





Table 2 Product composition and wet-combability

Product	Laminated silicate component	Surfactant component	% loss on ignition	% C	Wet comb - ability [ mN]
1	Bentone EW	Texapon N 25	24.9	10.4	3440
2		Texapon NT	45.2	22.1	4260
3	Active Bentonite	Texapon N 25	23.3	8.6	5120
4		Texapon NT	22.4	9.4	4920
5	Natural Hectorite	Texapon N 25	30.2	10.7	4900
6		Texapon NT	32.0	11.7	6080
7	Synthetic Hectorite	Texapon NT	38.9	15.0	5640
8		Texapon N 25	32.1	11.2	5980

5

Examples of Application

## 1. Powder shampoo

99.5% by weight Product 1 (Table 2)

10

0.5% by weight perfume oil

Manufacture took place by spraying the perfume oil in a Lodig mixer.



## 2. Powder shampoo

50% by weight Product 2

49.5% by weight rice starch

5 0.5% by weight perfume oil

The components in powder form were placed in a Lodig mixer and mixed thoroughly. The perfume oil was sprayed in during the mixing procedure.

## 10 3. Cream shampoo

20% by weight Product 1 (Table 2)

30% by weight fatty alcohol ( $C_{12/14}$ )-polyglycol ether (2 EO)- sulphate, Na-salt

28% (Texapon ® N25)

15 2% by weight coconut fatty acid ( $C_{12-18}$ ) -diethanolamide (Comperlan ® KD)

5% by weight sodium myristate

0.5% by weight perfume oil

42.5% by weight water

20 The components were thoroughly mixed in a stirred vessel with a penta-blade stirring impeller. The mixture was then led three times over a laboratory cylinder mill (hard porcelain rollers) and homogenised.

25 The completed shampoo was of creamy constituency and showed a viscosity of 400 Pa. S ( $20^{\circ}\text{C}$ ) measured with a Brookfield rotation viscometer at 5 revs/min.

## 4. Cream shampoo

20% by weight Product 5 (Table 2)

30 30% by weight fatty alcohol ( $C_{12/14}$ )- polyglycol ether (2 EO) -sulphate, Na salt

28% (Texapon ® N 25)



10% by weight coconut alkyl amidopropyl-dimethylamino acetic acid 30%

(Dehyton K)

5% by weight ethylene glycol stearate (30% dispersion in alkyl ether sulphate)

1% by weight 2-octyldodecanol

5 1% by weight balsam oil

0.3% by weight perfume oil

32.7% by weight water

10 The manufacture took place as for Example 3. The completed shampoo was of a creamy consistency and had a viscosity of 340 Pa. S (20<sup>0</sup>C ), measured with a Brookfield rotation viscometer at 5 revs/min.

#### 5. Liquid shampoo

15 10% by weight Product 7 (Table 2)

50% by weight fatty alcohol (C<sub>12/14</sub>) -polyglycol ether ( 2 EO)-sulphate, Na salt

28% (Texapon ® N 25)

2% by weight coconut fatty acid diethanolamide (Comperlan ® KD)

0.5% by weight perfume oil

20 37.2% by weight water

0.3% by weight common salt

The components were mixed with each other with stirring. The completed shampoo had a slightly opaque appearance and had a viscosity of 12 Pa .s (20<sup>0</sup>C), measured with the  
25 Hoppler drop-ball viscometer.



### **Patent Claims**

1. A hair treatment preparation on the basis of laminated silicates and surfactants, characterised in that it contains a laminated silicates which have been previously loaded  
5 with 20 to 40% by weight, in relation to anhydrous laminated silicate, of surfactants of the anionic, non-ionic and/or zwitterionic type, wherein the laminated silicate has a three-layer structure, is capable of swelling in water, has a loading density relative to  $(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$  structure units of 0.25 to 0.5 negative loading units, and contains predominantly aluminium and/or magnesium in the octahedral layer.  
10
2. A hair treatment preparation according to Claim 1, characterised in that the laminated silicate is selected from the group of Montmorillonite, Bentonite, Hectorite and Ghassoulite.
- 15 3. A hair treatment preparation according to Claims 1 and 2, characterised in that the surfactant is an alkanolamine-lauryl ether sulphate which is optionally modified with ethylene oxide.
4. A process for manufacturing hair treatment preparations according to Claims 1 -  
20 3, characterised in that a laminated silicate optionally free of secondary ingredients, as defined in Claim 1, is made into a slurry with 5 to 10% by weight water, and subsequently loaded at 0 to 100<sup>0</sup>C , preferably 40 to 70<sup>0</sup>C with a liquid surfactant of an anionic, non-ionic and/or zwitterionic type, wherein the surfactant is added in liquid form to the laminated silicate slurry, homogenised and then the solid material is separated and  
25 optionally mixed with conventional ingredients of hair treatment agents.

